

Stabilité des écoulements stratifiés en coextrusion : étude multi-échelle du rôle de l'architecture du copolymère aux interfaces

A. BONDON^{a,b}, K. LAMNAWAR^{a,c}, A. MAAZOUZ^{a,b,d}

a. Université de Lyon, INSA-LYON, F-69361 Lyon, France

b. UMR 5223, Ingénierie des Matériaux Polymères IMP, CNRS, INSA Lyon, F-69621
Villeurbanne, France

c. UMR 5259, Laboratoire de Mécanique des Contacts et des Structures LaMCoS, CNRS,
INSA Lyon, F-69621, Villeurbanne, France

d. Hassan II Academy of Science and Technology, 10 100 Rabat, Morocco

Correspondance : khalid.lamnawar@insa-lyon.fr, abderrahim.maazouz@insa-lyon.fr

Résumé :

Le procédé de coextrusion permet de combiner à l'état fondu plusieurs couches de polymères dans une même structure. La compatibilisation des différentes couches est généralement réalisée à l'aide de liants qui réagissent in-situ. Bien que la compatibilisation puisse permettre de réduire ou même supprimer les instabilités macroscopiques d'écoulement, un nouveau défaut dit « granité » peut apparaître. Très peu de travaux de la littérature ont été dédiés aux mécanismes qui gouvernent ce défaut. Les phénomènes mis en jeu sont particulièrement complexes puisqu'ils impliquent de façon couplée des phénomènes hydrodynamiques via l'écoulement et la rhéologie des différentes couches et physico-chimiques via la diffusion et la réaction chimique des polymères aux interfaces. La stabilité de ces écoulements stratifiés résulte d'un couplage de phénomènes qui se produisent à différentes échelles : nano (réaction de copolymérisation), micro (interphase) et macro (écoulement).

L'étude a été réalisée sur des systèmes non-réactifs et réactifs constitué d'une couche barrière, polyamide 6 (PA6) ou poly(éthylène-co-alcool vinylique) (EVOH), avec un polypropylène (PP) ou un polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-AM). Le défaut « granité » a été mis en évidence en coextrusion. Les paramètres procédés et matériaux influençant son apparition ont été identifiés. Le comportement rhéologique en cisaillement et élongation se révélait très sensible à l'effet de l'architecture moléculaire du copolymère généré aux interfaces. Le phénomène de compatibilisation a également été étudié via les caractérisations morphologiques (MET, MEB, AFM) et physico-chimiques (XPS, FTIR) aux interfaces. Cette étude a permis de déterminer les propriétés intrinsèques de l'interphase en fonction du copolymère formé à l'interface entre le liant et le PA6 ou l'EVOH et de les corrélérer aux défauts macroscopiques observés dans les films multicouches coextrudés.

Mots clefs : Coextrusion, rhéologie, morphologie aux interfaces, interphase, architecture moléculaire, réaction in-situ

1 Introduction

La coextrusion permet d'assembler les propriétés complémentaires de différents polymères dans des films multicouches. Selon les conditions de mise en œuvre et les propriétés des matériaux en contact à l'état fondu, l'écoulement stratifié peut présenter des instabilités aux interfaces et des défauts comme l'encapsulation [1]. Ces instabilités et défauts ont un impact direct sur l'aspect et la qualité final des films coextrudés. De nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été réalisés afin de mieux comprendre ces instabilités et de déterminer les paramètres contrôlant leur apparition dans le procédé de coextrusion [2–8]. Il est établi que le contraste de propriétés rhéologiques entre les couches de polymères et les conditions de mise en œuvre sont des facteurs influents sur leur apparition. Cependant, peu de travaux ont été dédiés aux systèmes compatibles ou compatibilisés [9,10]. Dans ce cas, l'utilisation de liant est nécessaire pour améliorer l'adhésion entre des couches incompatibles. Lamnawar et al. [9] ont montré que les instabilités pouvaient être réduites ou supprimées par la compatibilisation. Dans l'industrie, un autre type d'instabilité peut apparaître dans des films coextrudés contenant du poly(éthylène-co-alcool vinylique) (EVOH) et du polypropylène greffé anhydride maléique (PP-g-MA). Ce défaut, dit de « granité », a été observé récemment [11] mais la compréhension des phénomènes aux interfaces et du rôle du copolymère formé lors de la réaction in-situ est incomplète voire quasi-inexistante.

Notre étude porte sur les mécanismes de formation de ce défaut de granité. La coextrusion de films multicouches a été réalisée afin de déterminer les paramètres procédés et matériaux influençant l'apparition de défauts et d'instabilités d'écoulement. Le comportement rhéologique en cisaillement et en elongation de systèmes multicouches ainsi que l'observation morphologique aux interfaces ont permis d'étudier les phénomènes microscopiques et de les corrélés aux défauts macroscopiques en coextrusion.

2 Principaux résultats

Les systèmes non réactifs avec l'EVOH ou le polyamide 6 (PA6) ainsi que les systèmes compatibilisés avec le liant PP-g-AM ont été étudiés. Le procédé de coextrusion (Fig. 1) a été utilisé pour préparer des films 5 couches symétriques de ces différents systèmes. Pour chaque configuration, l'influence des paramètres procédé (temps de séjour, température) et matériaux (propriétés rhéologiques, taux d'AM du liant...) a été étudiée et des cartes de stabilité expérimentales ont été établies (Fig. 2).

Le défaut de granité a été observé dans le cas de multicouches à base d'EVOH et de PP-g-AM. En revanche, les films non réactifs (avec PP/EVOH ou PP/PA6) et ceux du couple réactif PP-g-AM/PA6 ne présentaient pas ce type de défaut. De plus, on observe que le défaut spécifique au système réactif avec l'EVOH est différent des instabilités et des défauts habituellement rencontrés en coextrusion.

Le contraste rhéologique entre deux couches voisines n'explique pas l'apparition de ce défaut de granité. Il est toujours présent quel que soient les conditions de mise en œuvre mais peut toutefois être atténué par des températures et des temps de séjour faibles ou en diminuant le taux d'AM greffé du liant. Puisque ces paramètres influencent directement la réaction de compatibilisation à l'interface liant/EVOH, nous avons étudié plus spécifiquement le comportement de ce système afin de mieux comprendre les phénomènes interfaciaux.

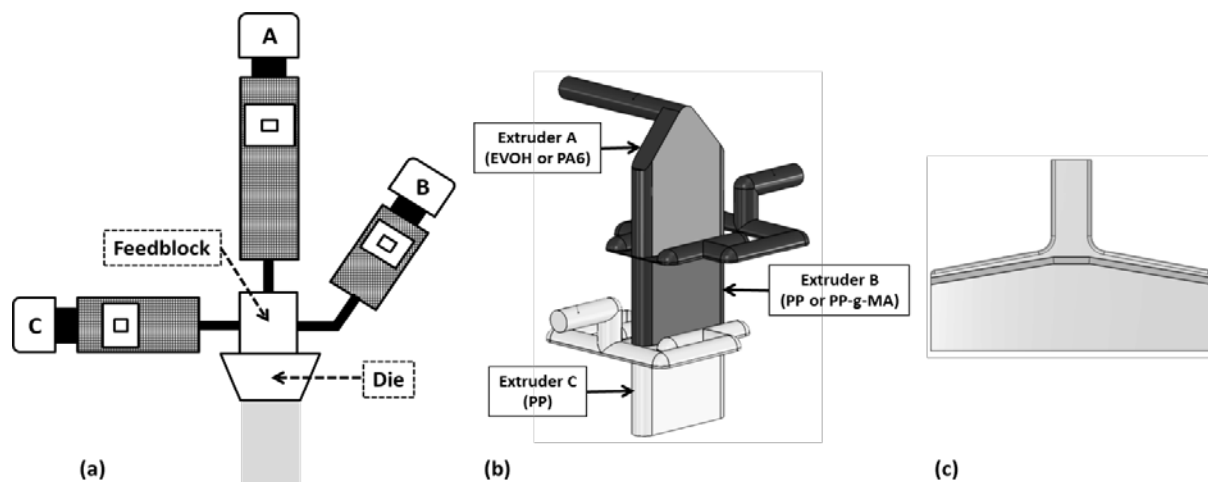


Fig. 1 Schémas (a) de l'ensemble du procédé de coextrusion, (b) de l'écoulement multicouche dans le bloc et (c) de la filière porte-manteau

Par ailleurs, une nette différence de morphologie aux interfaces a été observée pour les deux couples réactifs. En effet, la morphologie apparaît assez lisse à l'interface PP-g-AM/PA6 alors que l'interface PP-g-AM/EVOH est très irrégulière et rugueuse. Le comportement rhéologique de bicouches réactifs et non réactifs a été étudiée en cisaillement via des expériences de relaxation de contrainte après un saut de déformation et en élongation via des expériences de démarrage. Un allongement du processus de relaxation a notamment été observé uniquement dans le cas du système PP-g-AM/EVOH.

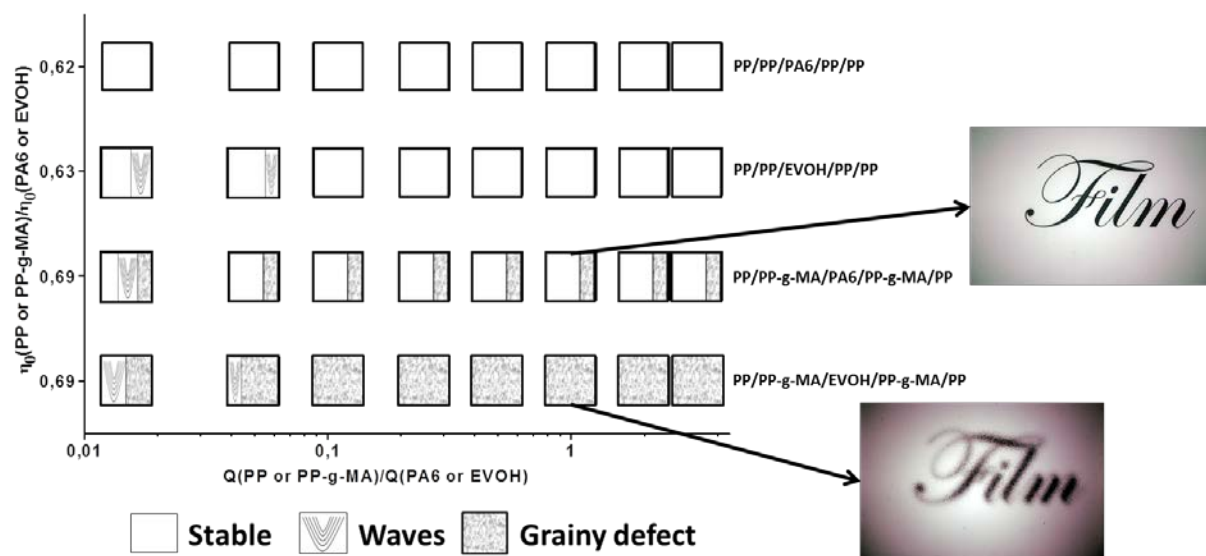


Fig. 2 Carte de stabilité à 230°C pour les films multicouches en fonction des ratios de débits (PP ou PP-g-AM)/(EVOH ou PA6)

Les manifestations rhéologiques et morphologiques, présentes spécifiquement pour le couple liant/EVOH, peuvent être reliées à la réaction de compatibilisation et plus particulièrement à l'architecture du copolymère formé. Des études complémentaires par XPS, AFM ont également mis en évidence et confirmé la différence de comportement et de morphologie dans le cas du couple PP-g-AM/EVOH. Enfin, l'ensemble des résultats obtenus démontrent que les manifestations observées à l'échelle de l'interface ont une incidence notable sur les propriétés macroscopiques finales des films multicouches.

Références

- [1] K. Lamnawar, H. Zhang, A. Maazouz, Coextrusion of Multilayer Structures, Interfacial Phenomena, in: *Encycl. Polym. Sci. Technol.*, John Wiley & Sons, Inc., 2013
- [2] C.-S. Yih, Instability due to viscosity stratification, *J. Fluid Mech.* 27 (1967) 337 – 352
- [3] A. Pinarbasi, A. Liakopoulos, Stability of two-layer poiseuille flow of Carreau-Yasuda and Bingham-like fluids, *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 57 (1995) 227–241
- [4] Y. Renardy, The thin-layer effect and interfacial stability in a two-layer Couette flow with similar liquids, *Phys. Fluids* 1958-1988. 30 (1987) 1627–1637
- [5] E.J. Hinch, O.J. Harris, J.M. Rallison, The instability mechanism for two elastic liquids being co-extruded, *J. Non-Newton. Fluid Mech.* 43 (1992) 311–324
- [6] Y.-Y. Su, B. Khomami, Interfacial stability of multilayer viscoelastic fluids in slit and converging channel die geometries, *J. Rheol.* 36 (1992) 357–387
- [7] C.D. Han, R. Shetty, Studies on multilayer film coextrusion II. Interfacial instability in flat film coextrusion, *Polym. Eng. Sci.* 18 (1978) 180–186
- [8] W.J. Schrenk, N.L. Bradley, T. Alfrey, H. Maack, Interfacial flow instability in multilayer coextrusion, *Polym. Eng. Sci.* 18 (1978) 620–623
- [9] K. Lamnawar, A. Maazouz, Role of the interphase in the flow stability of reactive coextruded multilayer polymers, *Polym. Eng. Sci.* 49 (2009) 727–739
- [10] H. Zhang, K. Lamnawar, A. Maazouz, Fundamental understanding and modeling of diffuse interphase properties and its role in interfacial flow stability of multilayer polymers, *Polym. Eng. Sci.* 55 (2015) 771–791
- [11] M.G. Botros, Investigation of Adhesion and Failure Mechanisms in Tie-Layer Adhesive/EVOH Systems, *J. Plast. Film Sheeting.* 12 (1996) 195–211